





FLUORORUBBER COMPOSITION AND ITS PRODUCTION**Publication number:** JP2000007835**Publication date:** 2000-01-11**Inventor:** OSAWA YASUHISA; SATO SHINICHI; MATSUDA TAKASHI**Applicant:** SHINETSU CHEMICAL CO**Classification:**

- international: C08K7/10; C08G65/00; C08G65/336; C08K3/00; C08K5/5415; C08L19/00; C08L83/05; C08L101/02; C08K7/00; C08G65/00; C08K3/00; C08K5/00; C08L19/00; C08L83/00; C08L101/00; (IPC1-7): C08L19/00; C08K7/10; C08L83/05

- european: C08G65/00B2F; C08G65/336; C08L101/02

Application number: JP19980191038 19980622**Priority number(s):** JP19980191038 19980622**Also published as:**

 EP0967251 (A1)
 US6297339 (B1)
 EP0967251 (B1)
 DE69923500T (T)

Report a data error he**Abstract of JP2000007835**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fluororubber composition having excellent rolling workability, moldable by compression molding and giving a cured product having excellent solvent resistance, chemical resistance, heat-resistance and low-temperature properties. **SOLUTION:** This crosslinkable fluororubber composition contains (A) 100 pts.wt. of a polymer produced by adding a compound having : least two hydrosilyl groups in the molecule and addition reactive with alkenyl group to a part of alkenyl group of a perfluorinated compound having at least two alkenyl groups in the molecule and containing a bivalent perfluoroalkylene or a bivalent perfluoropolyether structure in the main chain, (B) 1-100 pts.wt. c a reinforcing filler and (C) an addition-reactive crosslinking agent having hydrosilyl group in the molecule or a peroxide crosslinking agent of an amount sufficient for curing the component A.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-7835

(P2000-7835A)

(43) 公開日 平成12年1月11日 (2000.1.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 L 19/00		C 0 8 L 19/00	4 J 0 0 2
C 0 8 K 7/10		C 0 8 K 7/10	
C 0 8 L 83/05		C 0 8 L 83/05	

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願平10-191038	(71) 出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22) 出願日	平成10年6月22日 (1998.6.22)	(72) 発明者	大澤 康久 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料 技術研究所内
		(72) 発明者	佐藤 伸一 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料 技術研究所内
		(74) 代理人	100079304 弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素ゴム組成物及びその製造方法

(57) 【要約】

【解決手段】 (A) 分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中に2価パーフルオロアルキレン又は2価パーフルオロポリエーテル構造を有するパーフルオロ化合物の前記アルケニル基の一部に、分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有するアルケニル基と付加反応可能な化合物が付加してなるポリマー：100重量部、

(B) 補強性フィラー：1～100重量部、

(C) 分子中にヒドロシリル基を有する付加反応可能な架橋剤又はパーオキサイド架橋剤：前記(A)成分を硬化させるのに十分な量
を含有してなることを特徴とする架橋性フッ素ゴム組成物。

【効果】 本発明によれば、ロール作業性に優れ、圧縮成型が可能であり、耐溶剤性、耐薬品性、耐熱性、低温特性に優れた硬化物を与える。

【特許請求の範囲】

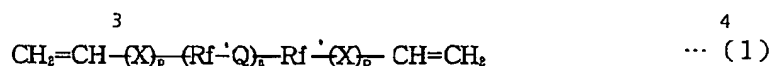
【請求項1】 (A) 分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中に2価パーフルオロアルケン又は2価パーフルオロポリエーテル構造を有するパーフルオロ化合物の前記アルケニル基の一部に、分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有するアルケニル基と付加反応可能な化合物が付加してなるポリマー：100重量部、

(B) 補強性フィラー：1～100重量部、

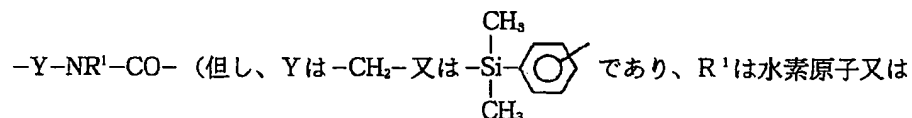
(C) 分子中にヒドロシリル基を有する付加反応可能な架橋剤又はパーオキサイド架橋剤：前記(A)成分を硬化させるのに十分な量を含有してなることを特徴とする架橋性フッ素ゴム組成物。

【請求項2】 前記(A)成分中のパーフルオロ化合物が下記一般式(1)で示される化合物である請求項1記載の組成物。

【化1】



[式中、Xは独立に $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{Y}-\text{NR}^1-\text{SO}_2-$ 又は



置換又は非置換の1価炭化水素基)を示し、Rfは2価パーフルオロアルキレン基又は2価パーフルオロポリエーテル基を示し、pは独立に0又は1である。Qは下記一般式(2)、(3)又は(4)



(式中、X、p、R¹は上記と同様の意味を示し、R³は置換又は非置換の2価炭化水素基であり、R⁴は結合途中に酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を介在させてもよい置換又は非置換の2価炭化水素基或いは下記一般式(5)又は(6)

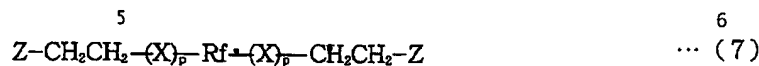


(R⁵は置換又は非置換の1価炭化水素基、R⁶は炭素原子、酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を主鎖構造中に含む基)で示される基である。]

で示される基を意味し、aは0以上の整数である。]

【請求項3】 前記(A)成分中の分子中に少なくとも2個のヒドロシル基を有するアルケニル基と付加反応可能な化合物が、下記一般式(7)又は(8)で示され

る化合物である請求項1又は2記載の組成物。
【化2】



〔式中、X、p、Rfは上記と同様の意味を示す。Zは下記一般式(9)〕



(但し、R²は置換又は非置換の1価炭化水素基、bは式(7)の化合物の場合は1、2又は3、式(8)の化合物の場合は2又は3である。)で示される基を示す。]

【請求項4】 前記(B)成分の補強性フィラーがヒュームドシリカ又は分子中にケイ素を含む表面処理剤で処理されたヒュームドシリカである請求項1乃至3のいずれか1項記載の組成物。

【請求項5】 (D)分子中に少なくとも1個のフルオロアルキル基及びシラノール基を有する表面処理剤0.01~30重量部を配合した請求項1乃至4のいずれか*

*1項記載の組成物。

【請求項6】 前記(D)成分の分子中に少なくとも1個のフルオロアルキル基及びシラノール基を有する表面処理剤が、下記式(10)又は(11)で示される化合物である請求項5記載の組成物。

【化3】



【請求項7】 (a)分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中に2価パーフルオロアルキレン又は2価パーフルオロポリエーテル構造を有するパーフルオロ化合物に、分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有するアルケニル基と付加反応可能な化合物をモル比で前記ヒドロシリル基量/前記パーフルオロ化合物中のアルケニル基量が0.1~0.99となるように添加、付加反応させて、ポリマーを得る工程、(b)前記(a)工程で得られたポリマーに補強性フィラーを上記パーフルオロ化合物100重量部に対して1~100重量部添加して、ベースコンパウンドを得る工程、

(c)前記(b)工程で得られたベースコンパウンドに、ヒドロシリル基を分子中に含む付加反応可能な架橋剤又はパーオキサイド架橋剤を前記ポリマー中のアルケニル基と反応するに十分な量を添加する工程を含むことを特徴とするフッ素ゴム組成物の製造方法。

【請求項8】 (b)工程において、フィラーと共に分

子中に少なくとも1個のフルオロアルキル基及びシラノール基を有する表面処理剤を上記パーフルオロ化合物100重量部に対し0.01~30重量部添加するようにした請求項7記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ロール作業性がよく、かつ機械的特性が極めて優れ、しかも耐溶剤性、耐薬品性、耐熱性、低温特性が良好な硬化物を与えるフッ素ゴム組成物及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来のフッ化ビニリデン系フッ素ゴムは、耐熱性、耐薬品性、機械的強度などに優れたエラストマーを与えるため、自動車及び機械産業を中心に広い分野で工業的に使用されている。

【0003】しかしながら、その耐薬品性は不十分であ

り、ケトン系、低級アルコール系、カルボニル系、有機酸系などの極性溶剤には容易に膨潤してしまい、アミンを含む薬品には劣化してゴム強度や伸びが極端に低下してしまうという欠点を有している。また、低温特性においても、 -20°C 以下ではゴム弾性を失ってしまい、シール材として使用できなくなってしまうため、寒冷地での使用には限界があるのが一般的である。

【0004】そこで、それらの欠点を改善するために、パーフルオロ化合物と含フッ素オルガノ水素ポリシロキサンとを主成分とする含フッ素硬化性組成物が提案されている。

【0005】しかしながら、これら組成物はパーフルオロ化合物が低重合度の液状であることから液状の組成物となるため、FIPG工法やLIMS成型などには適しているものの、従来よりゴム成型で用いられている圧縮成型では作業性が劣ってしまう。

【0006】特に上記含フッ素硬化性組成物は、成型作業性、エアーの巻き込みによる不良の多発などにより、従来のゴム用2枚金型が使用できないことが多く、専用のLIMS金型を新たに作成しなければ安定した生産は困難である。

【0007】しかし、LIMS金型は一般的に従来のゴム用2枚金型に比べて高価であり、LIMS成型機への取り付けに手間取ったり、金型取り付け後の機械の調整に時間がかかるなどの問題点があり、多品種少量生産には不向きである。

【0008】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、ロール作業性に優れ、圧縮成型が可能である上、耐溶剤性、耐薬品性、耐熱性、低温特性に優れた硬化物を与えるフッ素ゴム組成物及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、フッ素ゴム組成物のポリマーとして、分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中に2価パーフルオロアルキレン又は2価パーフルオロポリエーテル構造を有するパーフルオロ化合物の前記アルケニル基の一部に、分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有するアルケニル基と付加反応可能な化合物が付加してなるポリマーを使用することにより、ゴムロール作業性及びコンプレッション成形可能なミラブルタイプのゴム組成物が得られることを知見した。

【0010】即ち、従来はロール作業が可能になる程度まで分子量を増大させることが合成技術上困難であった液状のパーフルオロ化合物中のアルケニル基の一部にヒドロシリル基を有する化合物を付加反応させて架橋させることにより、パーフルオロ化合物の分子量を増大させ、非流動性のゲル状ポリマーとする（以下、ブレキアールと呼ぶ）ことができ、更にこれに補強性フィラーを

添加することでゴム用2本ロールによる配合が可能になり、このようにゴム用ロール作業で圧縮成型用ゴム金型による成形が可能なミラブルタイプフッ素ゴム組成物が得られると共に、この組成物は耐溶剤性、耐薬品性、耐熱性、低温特性に優れた硬化物を与えることを知見した。

【0011】本発明によれば、ミラブルゴムが可能となり、コンプレッション成形も容易になると共に、押出成形、カレンダー成形も可能となる。更に、成形前にゴム用2本ロールにより架橋剤を添加でき、分出しを正確に行うことができるので、材料のロスが少ない上、従来より使用されているゴム用2枚金型が適用できる。

【0012】またこの場合、フィラーの表面処理剤として分子中に少なくとも1個のフルオロアルキル基及びシラノール基を有する表面処理剤を配合することにより、フィラーの分散性を向上させることができ、フィラーの配合が容易になると共に、ゴムの機械的特性、特に引張強度を向上させることができる。

【0013】即ち、上記のような表面処理剤なしにフィラーを配合した場合、フィラーの添加に手間を要したり、フィラーの分散が不十分になるおそれもあり、またポリマーとフィラーの相互作用が少ないと、引張強度において $100\text{kg}/\text{cm}^2$ を超えるゴム物性を得ることが困難になるおそれがあるが、フィラーを上記表面処理剤と共に配合することにより、フィラーを容易に配合でき、引張強度の高いゴム物性を与えるミラブルタイプのフッ素ゴム組成物を得ることができることを知見したものである。

【0014】従って、本発明は、

(A) 分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中に2価パーフルオロアルキレン又は2価パーフルオロポリエーテル構造を有するパーフルオロ化合物の前記アルケニル基の一部に、分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有するアルケニル基と付加反応可能な化合物が付加してなるポリマー：100重量部、

(B) 補強性フィラー：1～100重量部、

(C) 分子中にヒドロシリル基を有する付加反応可能な架橋剤又はパーオキサイド架橋剤：前記(A)成分を硬化させるのに十分な量

を含有してなることを特徴とする架橋性フッ素ゴム組成物、及び、更に、(D) 分子中に少なくとも1個のフルオロアルキル基及びシラノール基を有する表面処理剤：

0.01～30重量部を配合した架橋性フッ素ゴム組成物、並びに、

(a) 分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中に2価パーフルオロアルキレン又は2価パーフルオロポリエーテル構造を有するパーフルオロ化合物に、分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有するアルケニル基と付加反応可能な化合物をモル比で前記ヒドロシリル基量/前記パーフルオロ化合物中のアルケニル基量が0.1～0.99となるように添

加、付加反応させて、ポリマーを得る工程、(b)前記(a)工程で得られたポリマーに補強性フィラーを上記パーフルオロ化合物100重量部に対して1~100重量部添加して、ベースコンパウンドを得る工程、(c)前記(b)工程で得られたベースコンパウンドに、ヒドロシリル基を分子中に含む付加反応可能な架橋剤又はパーオキサイド架橋剤を前記ポリマー中のアルケニル基と反応するに十分な量を添加する工程を含むことを特徴とするフッ素ゴム組成物の製造方法を提供する。

【0015】以下、本発明につき更に詳しく説明する。 10
本発明の架橋性フッ素ゴム組成物の(A)成分は、

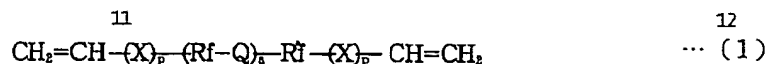
(1)分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中に2価パーフルオロアルキレン又は2価パーフルオロポリエーテル構造を有するパーフルオロ化合物

の前記アルケニル基の一部に、(11)分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有するアルケニル基と付加反応可能な化合物が付加してなるポリマーである。

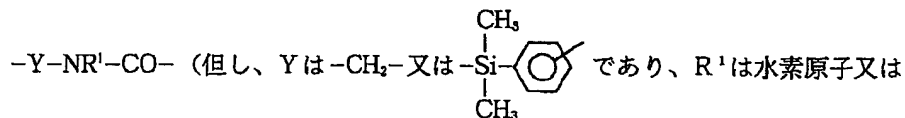
【0016】ここで、上記(1)成分のパーフルオロ化合物は、樹脂又はゴムのような高分子量重合体に合成することが技術的に困難である化合物で、分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中に2価パーフルオロアルキレン又は2価パーフルオロポリエーテル構造を有し、好ましくは25℃における粘度が25~1,000,000cStである直鎖状パーフルオロ化合物であり、このパーフルオロ化合物としては、例えば下記一般式(1)で示されるものが挙げられる。

【0017】

【化4】



[式中、Xは独立に $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{Y}-\text{NR}^1-\text{SO}_2-$ 又は



置換又は非置換の1価炭化水素基)を示し、Rfは2価パーフルオロアルキレン基又は2価パーフルオロポリエーテル基を示し、pは独立に0又は1である。Qは下記一般式(2)、(3)又は(4)



[式中、X、p、 R^1 は上記と同様の意味を示し、 R^3 は置換又は非置換の2価炭化水素基であり、 R^4 は結合途中に酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を介在させてもよい置換又は非置換の2価炭化水素基或いは下記一般式(5)又は(6)



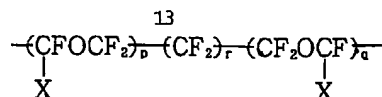
(R^5 は置換又は非置換の1価炭化水素基、 R^6 は炭素原子、酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を主鎖構造中に含む基)で示される基である。]

で示される基を意味し、aは0以上の整数である。]

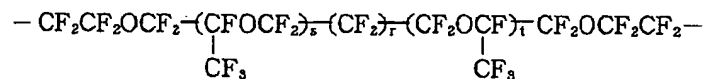
[0018]ここで、Rfは、2価パーフルオロアルキレン基又は2価パーフルオロポリエーテル基であり、特に2価パーフルオロアルキレン基としては $-\text{C}_m\text{F}_{2m}-$ (但し、 $m=1\sim10$ 、好ましくは2~6である。)で

示されるものが好ましく、2価パーフルオロポリエーテル基としては下記式で示されるものが好ましい。

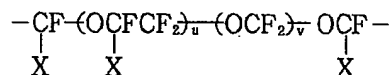
[0019]
[化5]



(XはF又はCF₃基、p、q、rはそれぞれp ≥ 1、q ≥ 1、2 ≤ p + q ≤ 200、特に2 ≤ p + q ≤ 110、0 ≤ r ≤ 6の整数)



(r、s、tはそれぞれ0 ≤ r ≤ 6、s ≥ 0、t ≥ 0、0 ≤ s + t ≤ 200、特に2 ≤ s + t ≤ 110の整数)

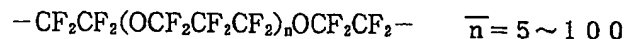
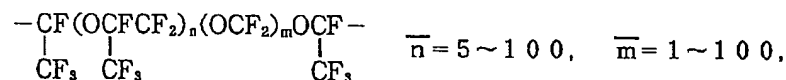
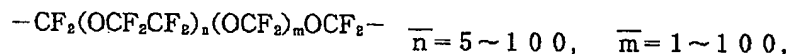
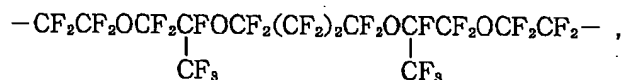
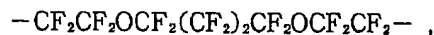
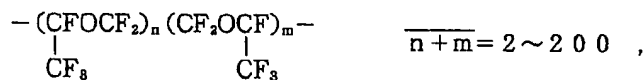


(XはF又はCF₃基、u、vはそれぞれ1 ≤ u ≤ 100、1 ≤ v ≤ 50の整数)



(wは1 ≤ w ≤ 100の整数)

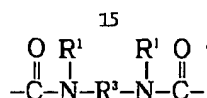
R f として具体的には、下記のものが例示される。



[0020] 次に、Qは下記一般式(2)、(3)又は(4)で示される基である。

[0021]

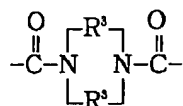
[化6]



... (2)



... (3)



... (4)

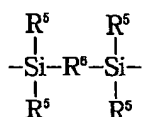
【0022】ここで、 R^1 は水素原子又は置換又は非置換の1価炭化水素基であり、置換又は非置換の1価炭化水素基としては炭素数1~12のものが好ましく、これらの基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基或いはこれらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子等で置換したクロロメチル基、プロモエチル基、クロロプロピル基、トリフルオロプロピル基、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシル基等を挙げることができる。

10* 【0023】 R^1 は置換又は非置換の2価炭化水素基であり、これは炭素数1~10、特に2~6のものが好適である。具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、メチルエチレン基、ブチレン基、ヘキサメチレン基等のアルキレン基、シクロヘキシレン基等のシクロアルキレン基、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基等のアリーレン基、或いはこれらの水素原子の一部をハロゲン原子で置換した基等を挙げることができる。なお、式(4)において、2個の R^3 は互いに同一でも異なってもよい。

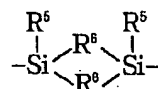
20 【0024】 R^1 は結合途中に酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を介在させてもよい置換又は非置換の2価炭化水素基、或いは、下記一般式(5)又は(6)で示される基である。

【0025】

【化7】



... (5)



... (6)

(式中、 R^6 は置換又は非置換の1価炭化水素基であり、 R^6 は炭素原子、酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を主鎖構造中に含む基である。)

【0026】ここで、 R^1 の式(5)、(6)で示される基において、 R^1 の1価炭化水素基としては、 R^1 で説明した置換又は非置換の1価炭化水素基と同様のものが挙げられる。また、 R^6 の例として、置換又は非置換の2価炭化水素基が挙げられるが、これは炭素数1~20、特に1~10の2価炭化水素基が好適であり、具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、メチルエチレン基、ブチレン基、ヘキサメチレン基等のアルキレン基、シクロヘキシレン基等のシクロアルキレン基、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基等のアリーレン基、これらの基

40 の水素原子の一部をハロゲン原子等で置換した基、或いはこれらの置換又は非置換のアルキレン基、アリーレン基の組合せなどが例示される。

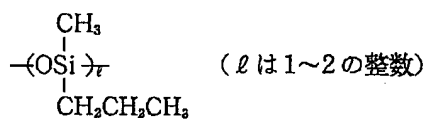
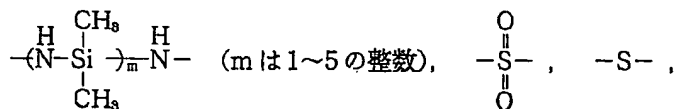
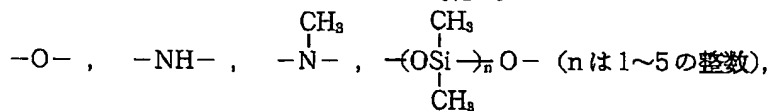
【0027】また、 R^6 の他の例として酸素原子、窒素原子、ケイ素原子、硫黄原子の1種又は2種以上を主鎖構造中に含む2価の基が挙げられる。

【0028】この場合、酸素原子は-O-、硫黄原子は-S-、窒素原子は-NR- (Rは水素原子又は炭素数1~8、特に1~6のアルキル基又はアリール基である) などとして介在させることができ、またケイ素原子はオルガノシロキサンを含有する基或いはオルガノシリ

レン基として介在させることもでき、具体的には下記の * [0029]

基を例示することができる。

* [化8]

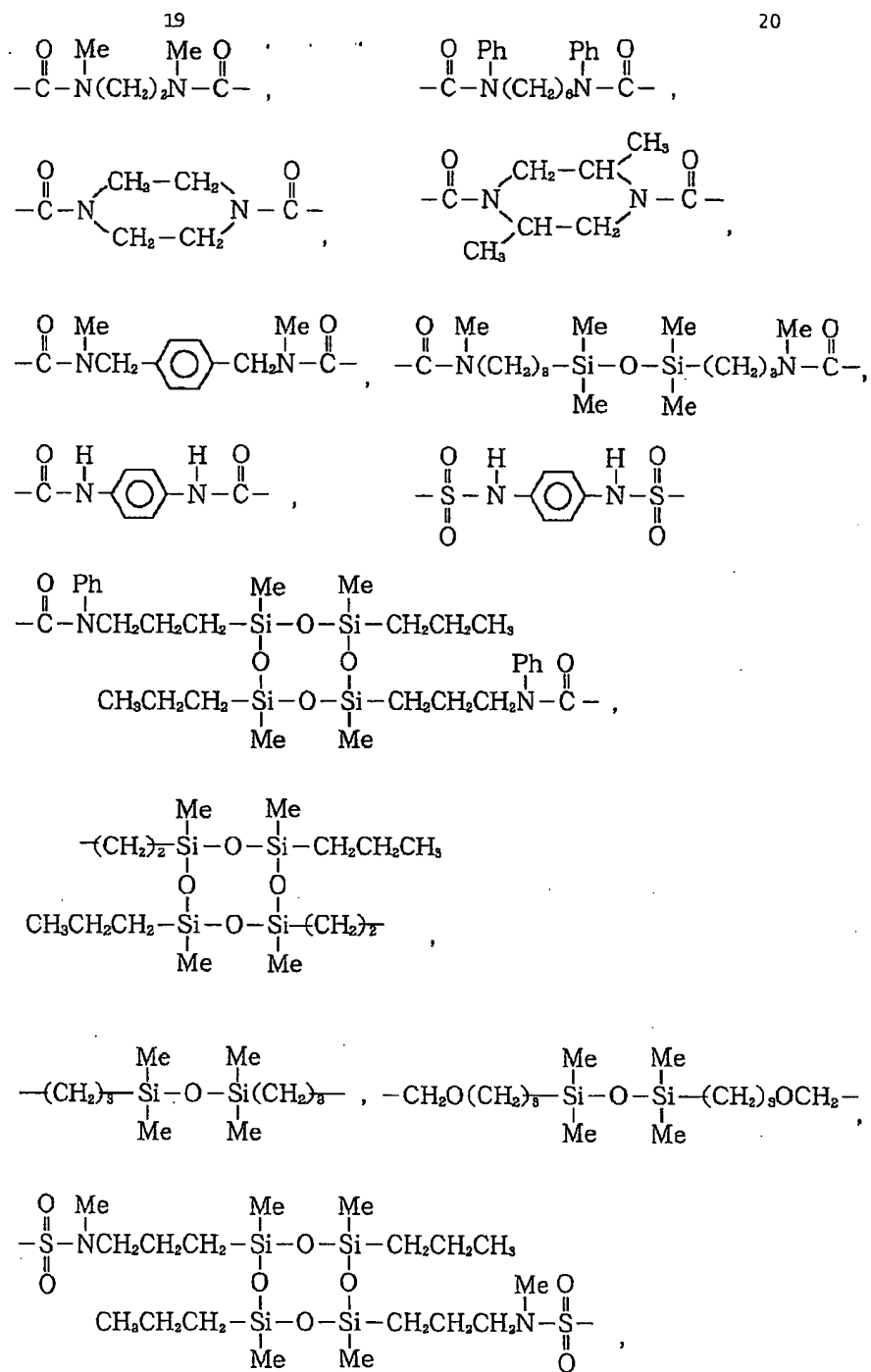


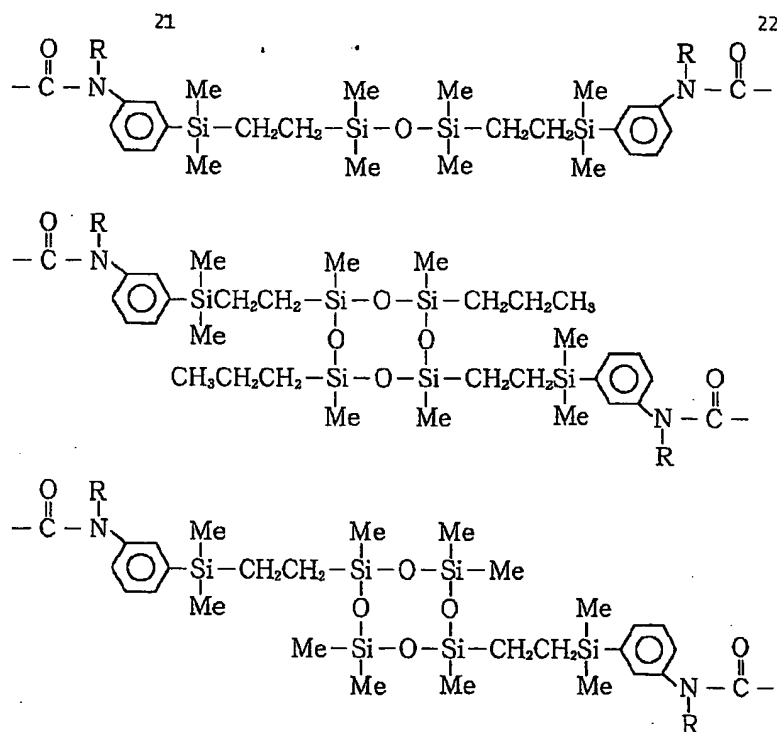
【0030】一方、R'の結合途中に酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を介在させてもよい置換又は非置換の2価炭化水素基としては、上記R'で説明した置換又は非置換の2価炭化水素基及びこれに上記酸素原子、窒素原子、ケイ素原子、硫黄原子介在基を介在させたものが示される。

【0031】上記式(2)、(3)、(4)により示される式(1)中のQとしては、具体的に下記の基が例示される。なお、以下の一般式において、Meはメチル基、Phはフェニル基を示す。

【0032】

20 【化9】





(Rは水素原子、メチル基又はフェニル基)

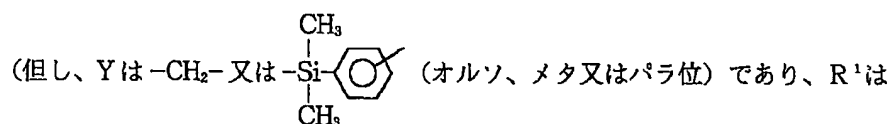
【0034】なお、上記式(1)においてaは0以上の整数であり、従って、式(1)の含フッ素化合物は1分子中に2価パーフルオロアルキレン基又は2価パーフルオロポリエーテル基を1個以上含むものであるが、aは*

*好ましくは0~10、特に0~6の整数である。

【0035】次に、Xは、下記に挙げるものである。

【0036】

【化11】



水素原子又は置換又は非置換の1価炭化水素基である。なお、R¹は上記した通

りであるが、好ましくはメチル基、フェニル基又はアリル基である。)

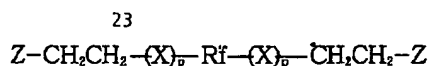
【0037】また、pは0又は1であり、式(1)のパーフルオロ化合物は両末端にビニル基、アリル基等を有するものである。

【0038】上記(1)成分の直鎖状パーフルオロ化合物は、25℃での粘度が25~1,000,000cStの範囲にあることが好ましく、特に100~60,000cStであることが好ましい。粘度がこの範囲外であるときは満足する特性を有するゴム硬化物を形成することが困難となったり、作業性が低下する等の不都合を生じるおそれがある。

【0039】次に、上記(11)成分の分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含むアルケニル基と付加反応可能な化合物としては、有機化合物中にヒドロシリル基を含有するものや、有機ケイ素化合物中にヒドロシリル基を含有するものでもよいが、分散性や耐熱性を考慮すると、以下に示す式(7)又は式(8)の化合物が望ましい。

【0040】

【化12】

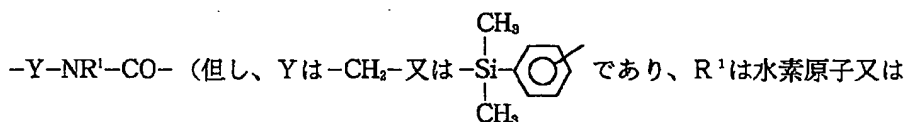


〔式中、X、p、Rfは上記と同様の意味を示す。Zは下記一般式(9)〕



(但し、R²は置換又は非置換の1価炭化水素基、bは式(7)の化合物の場合は1、2又は3、式(8)の化合物の場合は2又は3である。)で示される基を示す。]

ここで、Xは独立に-CH₂-, -CH₂O-, -CH₂OCH₂-, -Y-NR¹-SO₂-又は



置換又は非置換の1価炭化水素基)を示し、Rfは2価パーフルオロアルキレン基又は2価パーフルオロポリエーテル基を示し、pは独立に0又は1である。

【0041】Rf、X及びpの具体例については上述した通りであるが、式(7)、(8)におけるRf、X及びpと式(1)におけるRf、X及びpとは互いに同一であっても異なってもよい。

*【0042】また、Zは下記一般式(9)で示される基である。

【0043】

*【化13】



【0044】ここで、R²は置換又は非置換の1価炭化水素基であり、R²の置換又は非置換の1価炭化水素基としては、炭素数1~8のものが好ましく、これらの基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基或いはこれらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子等で置換したクロロメチル基、ブロモエチル基、クロロプロピル基、トリフルオロプロピル基、3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオロヘキシル基等を挙げることができる。

【0045】また、bは、式(7)の化合物の場合は1、2又は3、式(8)の化合物の場合は2又は3であ

る。

【0046】本発明の(A)成分のポリマーは、上記(I)成分のアルケニル基の一部に(I1)成分のヒドロシリル基を付加反応させてなるもので、(I)成分の残部のアルケニル基が残存し、非流動性のゲル状ポリマーである。

【0047】この場合、(I)成分と(I1)成分との割合は、(I1)成分中のヒドロシリル基量/(I)成分中のアルケニル基量が、モル比で0.1~0.99、特に0.3~0.8であることが好ましい。この比が0.1未満であるとパーフルオロ化合物がゲル化せずに多少増粘する程度であり、フィラーを添加しても流動性が残るため、ゴム用2本ロールで分出し作業を行うことが困難な液状ゴムになってしまい、0.99を超えるとゴムの硬化物になり、フィラーの添加が困難になったり、ロールに巻き付かないなどの不具合が生じる。

【0048】なお、(I)成分と(I1)成分との付加

反応には、付加反応触媒を用いることが好ましく、付加反応触媒としては、白金族金属化合物が望ましい。

【0049】ここで、白金族金属化合物は一般に貴金属の化合物であり、高価格であることから、比較的入手しやすい白金化合物がよく用いられる。

【0050】白金化合物としては、例えば塩化白金酸又は塩化白金酸とエチレン等のオレフィンとの錯体、アルコールやビニルシロキサンとの錯体、白金／シリカ又はアルミナ又はカーボン等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。白金化合物以外の白金族金属化合物としては、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、パラジウム系化合物も知られており、例えば $RhCl(PPh_3)_3$ 、 $RhCl(CO)(PPh_3)_2$ 、 $RhCl(C_2H_5)_2$ 、 $Ru_3(CO)_{12}$ 、 $IrCl(CO)(PPh_3)_3$ 、 $Pd(PPh_3)_4$ 等を例示することができる。

【0051】これらの触媒の使用量は、特に制限されるものではなく、触媒量で所望とする硬化速度を得ることができるが、経済的見地又は良好な硬化物を得るためには、(I)、(II)成分の全量に対して0.1～1、000ppm(白金族金属換算)、より好ましくは0.1～500ppm(同上)程度の範囲とするのがよい。

【0052】上記付加反応の条件は適宜選定でき、反応は室温で行ってもよいが、反応を速めるには50～200℃に加熱して行うことができる。

【0053】本発明のフッ素ゴム組成物の(B)成分は補強性フィラーである。この補強性フィラーは、ロール作業性、機械的強度、熱安定性、耐候性、耐薬品性、難燃性等を向上させたり、硬化時における熱収縮の減少、硬化して得られる弾性体の熱膨張率の低下、ガス透過率を下げるなどの目的で添加されるが、主としてミラブルタイプの組成物にするため、ロール作業性と機械的強度を向上させる目的で配合される。

【0054】フィラーとしては、例えば、ヒュームドシリカ、コロイダルシリカ、珪藻土、石英粉末、ガラス繊維、カーボンや、酸化鉄、酸化チタン、酸化セリウム等の金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の金属炭酸塩などを挙げることができ、これらは各種表面処理剤で処理したものであってもよい。これらの中では、機械的強度の点からヒュームドシリカが好ましく、特に分散性を向上させるためにシラン系等の分子中にケイ素を含む表面処理剤で処理されたものが好ましい。

【0055】補強性フィラーの配合量は、上記ポリマー100重量部に対して1～100重量部である。1重量部未満ではフィラーの補強性が低下すると共に、ロール作業性が低下し、100重量部を超えるとゴムの柔軟性が失われたり、ロールに巻き付かなくなるなどの不都合が生じる。

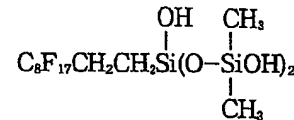
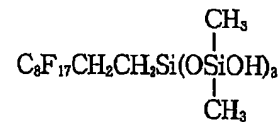
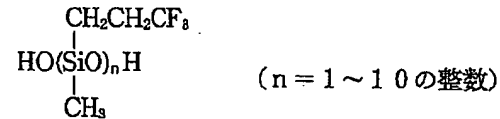
【0056】本発明においては、(D)成分として、分子中に少なくとも1個のフルオロアルキル基(好ましく

は炭素数1～20、特に1～10のアルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子に置換したもの)及びシランール基を有するケイ素原子数1～20、特に1～5のシラン又はシロキサン等の表面処理剤を配合することが好ましい。この(D)成分としては、ポリマー中のパーフルオロ基とフィラーの表面に残存するシランール基に親和性を有するものであればよく、分子中に少なくとも1つのフルオロアルキル基とシランール基を有するものであれば、ポリマーとフィラーの両方に作用するため表面処理剤として使用することができる。

【0057】具体的には、下式の化学構造を示すものが好適に使用される。

【0058】

【化14】



【0059】また、この配合量は、(A)成分のポリマー100重量部に対して0.01～30重量部が適当であり、0.01重量部未満であると表面処理剤としての効果が少なくなり、フィラー配合作業性やゴム物性の向上が期待できず、30重量部を超えるとフィラー配合作業は容易になるが、架橋剤配合や分出し作業時にロール表面に粘着してしまい、ロール作業性が悪化したり、過剰の表面処理剤が不純物となり、ゴム物性が低下してしまうなどの不具合が発生してしまう。更に好ましくは0.1～20重量部である。

【0060】本発明の(C)成分は架橋剤であり、架橋剤としては、(C-1)ヒドロシリル基を分子中に含む付加反応可能な架橋剤、又は、(C-2)パーオキシド架橋剤が用いられる。

【0061】この場合、(C-1)成分の架橋剤としては、分子中にヒドロシリル基を少なくとも2個、好ましくは3個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンを挙げることができ、このオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、付加反応硬化型シリコーンゴム組成物に通常用いられるオルガノハイドロジェンポリシロキサンを使用することができるが、特に上記(I

1) 成分と同様のものを使用することができる。

【0062】この(C-1)成分の添加量は、上記(A)成分中の残存アルケニル基と反応し、(A)成分を硬化するに十分な量である。この場合、この架橋剤は、保存安定性の点から従来のミラブルゴム組成物と同様にゴム成型直前に行うことが望ましいが、その添加量は、(A)成分で用いた(11)成分の架橋材料を考慮して決定することがゴム物性を安定化する上で重要であり、

{(11)成分中のヒドロシリル基量+(C)成分のヒドロシリル基量}/(1)成分中のアルケニル基量が0.5~5、特に0.8~2の範囲であることが好ましい。

【0063】また、上記(C-1)成分には、必要に応じて、白金族金属化合物等の付加反応触媒を配合することができるが、上記(A)成分の製造に使用した付加反応触媒が(A)成分中に残存している場合は、必ずしも添加しなくてもよい。なお、添加量は触媒量であり、上記と同様でよい。

【0064】一方、(C-2)成分のパーオキサイド架橋剤としては、例えば、ジベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジ-*tert*-ブチルパーオキサイド、*tert*-ブチルパーオキシセバレート、*tert*-ブチルパーオキシベンゾエート、2,5-ジメチル-2,5-ジ-*tert*-ブチルパーオキシヘキサノールなどが挙げられるが、保存安定性やスコッチ防止の点から、2,5-ジメチル-2,5-ジ-*tert*-ブチルパーオキシヘキサノールが好ましい。

【0065】上記パーオキサイド架橋剤の添加量は、(A)成分を硬化させるに十分な量であればよいが、(A)成分100重量部に対して0.1~5重量部、特に0.5~3重量部が好ましい。0.1重量部に満たないと架橋が不十分になったり架橋が遅くなる場合があり、5重量部を超えると物性に悪影響を与える場合がある。

【0066】この組成物には、その実用性を高めるために種々の添加剤を必要に応じて添加することができる。これら添加剤として具体的には、この組成物の硬化速度を制御する目的で加える $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R})\text{SiO}$ 単位(式中、Rは水素原子又は置換もしくは非置換の1価炭化水素基である。)を含むポリシロキサン(特公昭48-10947号公報参照)及びアセチレン化合物(米国特許第3445420号及び特公昭54-3774号公報参照)、更に、重金属のイオン性化合物(米国特許第3532649号参照)等を例示することができる。

【0067】本発明のフッ素ゴム組成物の製造工程は、(a)(A)成分のポリマーを得る工程
(b)(B)、(D)成分のフィラー及び表面処理剤を添加する工程
(c)(C)成分の架橋剤を添加する工程

とすることができる。

【0068】(a)工程は、ロール作業が可能になる程度まで分子量を増大させることが合成技術上困難な液状のパーフルオロ化合物の一部の反応基をヒドロシリル基を用いて架橋させることにより分子量を増大させる工程であり(以後ブレイクチャーと呼ぶ)、この工程によりフィラーを添加した後にゴム用2本ロールによる配合が可能になるものであり、この工程で分子量を増大させないと従来の液状ゴム同様に液体もしくはペースト状の組成物になってしまい、ゴムロールによる配合や分出しが困難になってしまう。

【0069】この(a)工程は液体の混合であるから、ビーカーレベルの攪拌でも可能であり、比較的簡単な装置でよく、市販されている液体用ミキシングマシンであれば何ら問題なく混合できるが、次工程のフィラー配合時に用いるゴム用の配合装置内で混合すれば組成物を移動する必要がなくなるので、(b)工程の配合で使用するゴム用ニーダー、加圧ニーダー、バンバリーミキサーなどのゴム用混練り装置内で混合すれば好都合である。

【0070】(b)工程は、硬度、ゴム強度やロール作業性などを調整するための(B)成分であるフィラーと、好ましくはそのフィラーの配合を容易にし、ゴム物性を向上させるための(D)成分である表面処理剤を添加する工程であり、この工程後で組成物は従来のミラブルタイプのゴム組成物と同じ形態になり、特に(D)成分の配合により、保存安定性に優れ、ロール作業が可能なものとなる。

【0071】(b)工程は、前述した通り、一般的なゴムの配合に用いられるゴム用ニーダー、加圧ニーダー、バンバリーミキサー等を用いればよい。

【0072】これらの配合の際は、常温であっても何ら問題ないが、剪断熱を安定にするなどの目的によりポリマーが分解しない温度範囲で加熱してもよく、その条件は100~300℃で10分~8時間程度が望ましい。

【0073】(c)工程は、(C)成分の架橋剤、触媒、架橋助剤などを配合する工程であり、装置としてはニーダー、加圧ニーダー、バンバリーミキサーなどは混合発熱により架橋が進行するスコッチ現象の危険があり好ましくなく、分出し作業も行うことができるゴム用2本ロールが望ましく、練り作業時の発熱による架橋の進行を抑えるために冷却設備を有するものがよい。

【0074】本発明の組成物の硬化条件は、一次キュアーとして100~200℃で1~30分が好ましい。100℃未満では硬化時間が長くなってしまいうため、工業的生産性に劣り好ましくなく、200℃を超えるとスコッチ発生の危険性があるため好ましくなく、100~200℃が好ましく、更には120~170℃が好適である。その場合の硬化時間は架橋反応が完了する時間を適宜選択すればよい。また、本組成物の物性を安定化させ

るため、100～230℃で1～24時間程度の熱処理で2次キュアをすることが好ましい。2次キュアは100℃未満では効果が少なく、230℃を超えると熱分解するおそれがあるため好ましくなく、更に好ましくは150～200℃で1～20時間が好適である。

【0075】

【発明の効果】本発明によれば、ロール作業性に優れ、圧縮成型が可能であり、耐溶剤性、耐薬品性、耐熱性、低温特性に優れた硬化物を与える。また特に、上述した(D)成分の表面処理剤を配合することにより、分子量が小さく液状のポリマーをミラブルタイプのゴム組成物にするにあたり、フィラー配合が容易になるため、フィラー配合時間が短縮でき、生産性が向上するに加えて、得られる組成物の物性、特に引張強度を向上させることができる。従って、高強度物性が必要な用途に適用可能であるためその応用範囲は広くなり、工業的に有益なも

＊のになる。

【0076】更に、本発明の製造方法により、分子量が小さく液状のポリマーでもゴム用2本ロールによる配合及び分出しが可能になるため、液状フッ素ゴムの成形の際に必要な特殊な構造の金型を必要とせず従来一般的な合成ゴムで用いられる金型を使用できるので多品種少量生産に適しており、更に従来より用いられている圧縮成型ゴム用カレンダーロールや押出成型機を使用した成形が可能のため、工業的に有益なものとなる。

【0077】

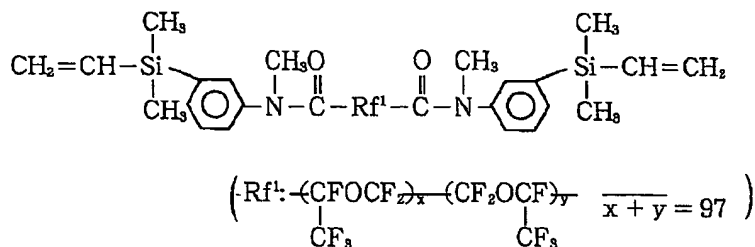
【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記の例で用いた材料は下記の通りである。

【0078】

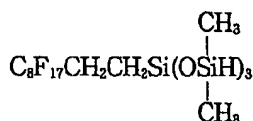
【化15】

ポリマー (パーフルオロ化合物)

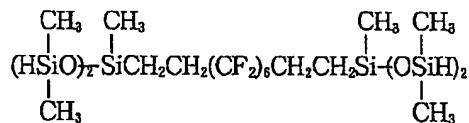
粘度 4,400cSt, 平均分子量 16,500, ビニル基量 0.013 モル/100g



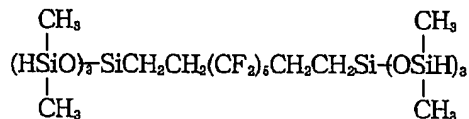
付加反応架橋剤 1 (プレキュア剤)



付加反応架橋剤 2 (プレキュア剤)



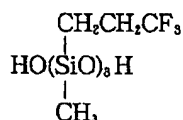
付加反応架橋剤 3 (プレキュア剤)



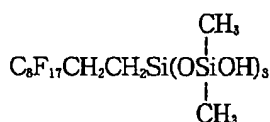
【0079】

【化16】

31
フッ素含有表面処理剤 1



フッ素含有表面処理剤 2



付加反応触媒 (PL50T, 信越化学工業社製商品名…白金化合物触媒)

フィラー 1 (R972, 日本アエロジル社製商品名…ケイ素系表面処理剤で処理されたヒュームドシリカ)

フィラー 2 (R976, 日本アエロジル社製商品名…ケイ素系表面処理剤で処理されたヒュームドシリカ)

フィラー 3 (ラジオライト F, 昭和化学社製商品名…けい藻土粉末)

フィラー 4 (アエロジル 200, 日本アエロジル社製商品名…未処理ヒュームドシリカ)

付加反応制御剤…エチニルシクロヘキサノール, 50%トルエン溶液

パーオキサイド架橋剤 (C8A, 信越化学工業社製商品名…2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-tert-ブチルパーオキシヘキサン)

【0080】また、下記例において、フッ素ゴム組成物の物性は下記のように評価した。

組成物物性評価方法

得られた組成物はゴム用 75 トンプレスにて 150℃、10 分間の条件で 2 mm 厚のゴムシートを作成した後に 200℃、4 時間のポストキュアを行ったものを JIS ゴム評価方法に従い物性測定を行った。

【0081】〔実施例 1〕以下に示す工程により組成物を混合して、表 1 に示す物性のフッ素ゴム組成物を得た。

(a) 工程 (プレキュア工程)

1 リットルビーカー内に表 1 に示すような配合比率でポリマーと架橋剤を仕込み、10 分間室温で攪拌棒を用いて手動にて十分混合した後に触媒を添加し、更に 15 分間混合したものを室温にて 3 時間放置したところ、ポリマーの粘度が徐々に増加して、ついにはゲル状のポリマーとなった。ただし、このポリマーは架橋剤が少なく、未反応のビニル基が多く残っているため、ゴム組成物にするには強度が弱く、容易に切断することができ、応力

による変形が十分可能なものであった。

(b) 工程 (フィラー配合工程)

上記ポリマーを 300 cc 試験用ニーダーに移して温度を 170℃に上昇させ、表 1 に示すような配合にてフィラーを添加した。フィラーの添加終了後、同様の温度にて 1 時間混練りをしてベースコンパウンドを得た。

(c) 工程 (架橋剤配合工程)

(b) 工程で得られたコンパウンドをニーダーから取り出し、ゴム用 2 本ロールに巻き付け、付加反応制御剤と (a) 工程と同じ付加反応架橋剤を配合して硬化可能なフッ素ゴム組成物を得た。

【0082】〔実施例 2〕

(a) 工程 (プレキュア工程)

加圧ニーダーに表 1 に示すような配合比率でポリマーと架橋剤を仕込み、30 分間室温で十分混合した後に触媒を添加し、更に 1 時間混合したところ、ポリマーの粘度が徐々に増加してついにはゲル状のポリマーとなった。

(b), (c) 工程は実施例 1 と同様に行ったところ、実施例 1 と同様なフッ素ゴム組成物が得られた。

【0083】〔実施例3～12〕実施例2と同様な製造 * 【0084】
 方法にて架橋剤、フィラーの種類と配合量を表1, 2に 【表1】
 示すように変化させ、同様にフッ素ゴム組成物を得た。*

		実施例					
		1	2	3	4	5	6
(a) 工程	ポリマー	100	100	100	100	100	100
	架橋剤1	1.8	1.8	—	1.8	1.8	1.8
	架橋剤2	—	—	1.0	—	—	—
	触媒	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	H/V (1)	0.65	0.65	0.45	0.65	0.65	0.65
(b) 工程	フィラー1	20	20	20	20	—	10
	フィラー2	—	—	—	—	20	—
	フィラー3	—	—	—	20	—	—
(c) 工程	制御剤	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	架橋剤1	1.3	1.3	6.5	1.3	1.3	1.3
	H/V (2)	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
物性	硬度 (JIS-A)	40	39	52	51	52	32
	伸び (%)	300	311	209	235	305	347
	引張強度 (kg/cm ²)	71	79	63	60	88	51
	引裂強度 (kg/cm)	16	16	14	15	19	11

H/V (1): $\frac{((a) \text{工程で添加した架橋剤中のヒドロシリル基量})}{(\text{パーフルオロ化合物中のアルケニル基量})}$

H/V (2): $\frac{((a) \text{工程と}(b) \text{工程で添加した架橋剤中のヒドロシリル基合計量})}{(\text{パーフルオロ化合物中のアルケニル基量})}$

【0085】

30 【表2】

		実施例					
		7	8	9	10	11	12
(a) 工程	ポリマー	100	100	100	100	100	100
	架橋剤1	1.8	1.8	—	—	0.9	0.9
	架橋剤3	—	—	0.6	0.6	0.3	0.3
	触媒	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	H/V (1)	0.65	0.65	0.35	0.35	0.50	0.50
(b) 工程	フィラー1	30	20	20	20	20	20
	フィラー3	—	20	20	20	20	20
(c) 工程	制御剤	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	架橋剤1	1.3	—	2.1	—	1.7	—
	架橋剤3	—	0.8	—	1.3	—	1.0
	H/V (2)	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
物性	硬度 (JIS-A)	62	62	65	74	65	74
	伸び (%)	165	154	114	74	144	107
	引張強度 (kg/cm ²)	73	59	63	69	76	81
	引裂強度 (kg/cm)	18	10	17	9	15	10

H/V (1): $\frac{\text{((a)工程で添加した架橋剤中のヒドロシリル基量)}}{\text{(パーフルオロ化合物中のアルケニル基量)}}$

H/V (2): $\frac{\text{((a)工程と(b)工程で添加した架橋剤中のヒドロシリル基合計量)}}{\text{(パーフルオロ化合物中のアルケニル基量)}}$

【0086】〔比較例1〕表3に示すように、プレキュアー時の架橋剤添加量を少なくし、実施例2と同様な工程で製造しようとしたところ、ポリマーは多少増粘したが流動性を有し、(b)工程後にロールに巻き付けることが不可能な組成物となってしまった。

【0087】〔比較例2〕表3に示すように、比較例1とは逆にプレキュアー時の架橋剤量を多くしたところ、そのポリマーは完全なゴム硬化物となってしまい、

(b)工程でのフィラーの添加が不可能になってしまった。よって、適当な架橋材料を配合したプレキュアーを行わなければゴム用2本ロール作業可能なミラブルタイ

ブのゴム組成物とならないことが判明した。

【0088】〔比較例3〕表3に示すように、プレキュアーを行わずにフィラーをポリマーに高充填した。その結果、ロール練り作業が可能であったが、得られた組成物はゴム弾性に劣るものであり、ゴム組成物としては極めて劣るものになってしまうことがわかった。よって、粘度の低いポリマーをゴム組成物にするには、プレキュアー工程が必要であることが判明した。

【0089】

〔表3〕

		比較例		
		1	2	3
(a) 工程	ポリマー	100	100	100
	架橋剤1	0.1	3.8	—
	触媒	0.2	0.2	0.2
	H/V (1)	0.03	1.00	—
(b) 工程	フィラー1	20	フィラー 混練作業 不可能	—
	フィラー3	—	—	120
(c) 工程	制御剤	ロール 作業 不可能	—	0.4
	架橋剤1	—	—	4.1
	H/V (2)	—	—	1.1
物性	硬度 (JIS-A)	—	—	93
	伸び (%)	—	—	15
	引張強度 (kg/cm ²)	—	—	32
	引裂強度 (kg/cm)	—	—	9

H/V (1): $\frac{\text{(a)工程で添加した架橋剤中のヒドロシル基量}}{\text{(パーフルオロ化合物中のアルケニル基量)}}$

H/V (2): $\frac{\text{(a)工程と(b)工程で添加した架橋剤中のヒドロシル基合計量}}{\text{(パーフルオロ化合物中のアルケニル基量)}}$

【0090】〔実施例13〕以下に示す工程により、表4に示す物性のフッ素ゴム組成物を得た。

(a) 工程 (プレキュアー工程)

1リットルビーカー内に表4に示すような配合比率でポリマーと架橋剤を仕込み、10分間室温で攪拌棒を用いて手動にて十分混合した後に触媒を添加し、更に15分間混合したものを室温にて3時間放置したところ、ポリマーの粘度が徐々に増加して、ついにはゲル状のポリマーとなった。ただし、このポリマーは架橋剤が少なく、未反応のビニル基が多く残っているため、ゴム組成物にするには強度が弱く、容易に切断することができ、応力による変形が十分可能なものであった。

(b) 工程 (フィラー配合工程)

上記ポリマーを300cc試験用ニーダーに移して温度を170℃に上昇させ、表4に示すような配合にてフィラーを添加した。フィラーの添加終了後、同様の温度にて1時間混練りをしてベースコンバウンドを得た。

(c) 工程 (架橋剤配合工程)

(b) 工程で得られたコンバウンドをニーダーから取り出し、ゴム用2本ロールに巻き付け、パーオキサイドを配合して硬化可能なフッ素ゴム組成物を得た。

【0091】〔実施例14〕

(a) 工程 (プレキュアー工程)

加圧ニーダーに表4に示すような配合比率でポリマーと架橋剤を仕込み、30分間室温で十分混合した後に触媒を添加し、更に1時間混合したところ、ポリマーの粘度が徐々に増加してついにはゲル状のポリマーとなった。

(b), (c) 工程は実施例13と同様に行ったところ、実施例13と同様なフッ素ゴム組成物が得られた。

【0092】〔実施例15～18〕実施例14と同様な製造方法にて架橋剤、フィラーの種類と配合量を表4に示すように変化させ、フッ素ゴム組成物を得た。その物性を表4に示すが、いずれも良好なゴム弾性を示す硬化物が得られた。

【0093】

〔表4〕

		実施例					
		13	14	15	16	17	18
(a) 工程	ポリマー	100	100	100	100	100	100
	架橋剤1	1.8	1.8	1.8	1.8	—	0.9
	架橋剤3	—	—	—	—	0.6	0.3
	触媒	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	H/V	0.65	0.65	0.65	0.65	0.35	0.50
(b) 工程	フィラー1	25	20	20	20	20	20
	フィラー3	—	20	20	20	20	20
(c) 工程	パーオキサイド	1.0	1.0	1.5	2.0	1.5	1.5
物性	硬度 (JIS-A)	37	65	62	76	65	63
	伸び (%)	328	134	146	137	114	138
	引張強度 (kg/cm ²)	68	44	42	40	43	46
	引裂強度 (kg/cm)	12	10	12	11	18	12

H/V: $\frac{\text{(a)工程で添加した架橋剤中のヒドロシル基量}}{\text{(パーフルオロ化合物中のアルケニル基量)}}$

【0094】〔比較例4〕表5に示すように、プレキュア時の架橋剤添加量を少なくし、実施例13と同様な工程で製造しようとしたところ、ポリマーは多少増粘したが流動性を有し、(b)工程後にロールに巻き付けることが不可能な組成物となってしまった。

【0095】〔比較例5〕表5に示すように、比較例4とは逆にプレキュア時の架橋剤量を多くしたところ、そのポリマーは完全なゴム硬化物となってしまい、

(b)工程でのフィラーの添加が不可能になってしまった。よって、適当な架橋材料を配合したプレキュアを行わなければゴム用2本ロール作業可能なミラブルタイプのゴム組成物とならないことが判明した。

【0096】〔比較例6〕表5に示すように、プレキュアを行わずにフィラーをポリマーに高充填した。その結果、ロール練り作業が可能であったが、得られた組成物はゴム弾性に劣るものであり、ゴム組成物としては極めて劣るものになってしまうことがわかった。よって、粘度の低いポリマーをゴム組成物にするには、プレキュア工程が必要であることが判明した。

【0097】

〔表5〕

		比較例		
		4	5	6
(a) 工程	ポリマー	100	100	100
	架橋剤1	0.1	3.8	—
	触媒	0.2	0.2	0.2
	H/V	0.03	1.00	—
(b) 工程	フィラー1	20	フィラー混練作業不可能	—
	フィラー3	—	—	120
(c) 工程	パーオキサイド	—	—	1.5
物性	硬度 (JIS-A)	—	—	90
	伸び (%)	—	—	38
	引張強度 (kg/cm ²)	—	—	21
	引裂強度 (kg/cm)	—	—	7

H/V: $\frac{\text{(a)工程で添加した架橋剤中のヒドロシル基量}}{\text{(パーフルオロ化合物中のアルケニル基量)}}$

【0098】〔実施例19〕実施例1において、更に表6に示す表面処理剤を配合した以外は同様にしてフッ素ゴム組成物を得た。その物性を表6に示す。なお、表面処理剤は(b)工程において、フィラーと共に添加した。

【0099】〔実施例20～24〕実施例19と同様な製造方法にてフィラー及び表面処理剤の種類と配合量を表6に示すように変化させ、同様にフッ素ゴム組成物を得た。その結果、表6に示す通り、いずれも引張強度が

100kg/cm²を超す良好な物性を有する結果が得られた。

【0100】〔実施例25〕(a)、(b)工程は実施例19と同様な製造方法で、(c)工程の付加反応制御剤と付加反応架橋剤の代わりにパーオキサイド架橋剤を*

* 添加したときの配合とフッ素ゴム組成物のゴム物性を表7に示す。

【0101】

〔表6〕

		実施例					
		19	20	21	22	23	24
(a) 工程	ポリマー	100	100	100	100	100	100
	架橋剤1	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	触媒	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	H/V (1)	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65
(b) 工程	表面処理剤1	1	3	7	10	—	—
	表面処理剤2	—	—	—	—	1	3
	フィラー1	20	—	—	—	20	—
	フィラー2	—	20	—	—	—	20
	フィラー4	—	—	20	35	—	—
(c) 工程	制御剤	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	架橋剤1	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
	H/V (2)	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
物性	硬度 (JIS-A)	48	48	48	74	47	43
	伸び (%)	396	481	526	350	429	525
	引張強度 (kg/cm ²)	101	119	131	114	114	118
	引裂強度 (kg/cm)	15	24	24	26	17	26

H/V (1) : $\frac{((a) \text{工程で添加した架橋剤中のヒドロシリル基量})}{(\text{パーフルオロ化合物中のアルケニル基量})}$

H/V (2) : $\frac{((a) \text{工程と}(b) \text{工程で添加した架橋剤中のヒドロシリル基合計量})}{(\text{パーフルオロ化合物中のアルケニル基量})}$

【0102】

〔表7〕

		実施例
		25
(a) 工程	ポリマー	100
	架橋剤1	1.8
	触媒	0.2
	H/V (1)	0.65
(b) 工程	表面処理剤1	10
	フィラー4	35
(c) 工程	パーオキサイド架橋剤	1
物性	硬度 (JIS-A)	73
	伸び (%)	293
	引張強度 (kg/cm ²)	90
	引裂強度 (kg/cm)	20

10

H/V (1): $\frac{((a) \text{工程で添加した架橋剤中のヒドロシル基量})}{(\text{パーフルオロ化合物中のアルケニル基量})}$

フロントページの続き

(72)発明者 松田 高至
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

Fターム(参考) 4J002 BD131 BD141 BD171 GH051
CP042 DA036 DE096 DE116
DE136 DE236 DJ016 DJ036
DL006 EK007 EX028 EX048
FA046 FD016 FD142 FD147